

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09025478 A**

(43) Date of publication of application: **28 . 01 . 97**

(51) Int. Cl

C09K 3/18
C09K 3/30
D06M 15/277
D06M 23/06
// C08L 33/16

(21) Application number: **07196152**

(22) Date of filing: **07 . 07 . 95**

(71) Applicant: **SUNSTAR INC**

(72) Inventor: **INOUE TAKEO**
NAKAMURA YOSHIAKI
MURAKAMI YUJI

(54) **AQUEOUS DISPERSION-TYPE
WATER-AND-OIL-REPELLENT COMPOSITION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition conveniently and safely usable even in home, good in dispersion stability, capable of imparting clothing, paper, etc., with excellent water-and-oil repellency, and causing little environmental pollution, comprising a specific water-and-oil repellent, an alcohol compound and water.

SOLUTION: This composition comprises (A) pref. 0.3-3wt.%, on a fluororesin solid basis, of an aqueous dispersion-type fluorinebased water-and-oil repellent, (B) pref. 0.5-20wt.% of an alcohol-compound selected from lower aliphatic alcohols, aromatic alcohols, polyhydric alcohols and their alkyl ether derivatives (e.g. methanol, ethanol, propanol, ethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol dimethyl ether, propylene glycol monomethyl ether), and (C) water.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-25478

(43) 公開日 平成9年(1997) 1月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 3/18 3/30	1 0 2		C 0 9 K 3/18 3/30	1 0 2 J S
D 0 6 M 15/277 23/06			D 0 6 M 15/277 23/06	
審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-196152

(22) 出願日 平成7年(1995) 7月7日

(71) 出願人 000106324

サンスター株式会社

大阪府高槻市朝日町3番1号

(72) 発明者 井上 武夫

大阪府高槻市上土室2-10-1

(72) 発明者 中村 善彰

大阪府茨木市並木町3-12

(72) 発明者 村上 有司

大阪府枚方市村野東町71-20

(54) 【発明の名称】 水分散型撥水撥油剤組成物

(57) 【要約】

【目的】 家庭用として撥水撥油効果に優れ、身体に安全で環境汚染が少なく、且つ良好な経時温度安定性を有する撥水撥油剤組成物を提供する。

【構成】 水分散型フッ素系撥水撥油剤と低級アルコール、芳香族アルコール、多価アルコール及び多価アルコールのアルキルエーテル誘導体から選ばれる1種または2種以上、及び水を含有する水分散型撥水撥油剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 水分散型フッ素系撥水撥油剤、

(B) 低級脂肪族アルコール、芳香族アルコール、多価アルコール及び多価アルコールのアルキルエーテル誘導体から選ばれる1種又は2種以上、及び(C)水を含有することを特徴とする水分散型撥水撥油剤組成物。

【請求項2】 (B) 低級脂肪族アルコール、芳香族アルコール、多価アルコール及び多価アルコールのアルキルエーテル誘導体の配合量が0.5～20重量%である請求項1記載の水分散型撥水撥油剤組成物。

【請求項3】 (A) 水分散型フッ素系撥水撥油剤の配合量がフッ素系樹脂固形分として0.3～3重量%である請求項1あるいは2項の何れか1項に記載の水分散型撥水撥油剤組成物。

【請求項4】 前記請求項1項、2項及び3項の何れか1項に記載の水分散型撥水撥油剤組成物を噴霧用容器に収納した噴霧型撥水撥油剤製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は衣料、繊維、織物、紙などに撥水撥油性を付与する安定性に優れた水分散型撥水撥油剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、衣料等の撥水撥油性を高め、その耐久性を向上させるべく家庭で簡便に撥水撥油処理がなされるよう、種々の商品が上市されている。従来、これらはフッ素系の撥水撥油剤を主にハロゲン系溶剤に溶解した非水型(溶剤系)フッ素系撥水撥油剤を含有するエアゾール製剤である。しかし、これらエアゾール非水型撥水撥油処理剤は、それに含有されるハロゲン系溶剤の毒性及び引火性、エアゾールであるがための極微粒子形成に伴う吸入毒性、さらには噴射剤によるオゾン層破壊など環境汚染などの問題点があり、特開昭58-19380号公報、特開平6-240237号などに開示されるよう種々の改善がはかられている。

【0003】また、工業用途としては、フッ素系撥水撥油成分(フッ素系樹脂)を水に分散した水分散型(水系)フッ素系撥水撥油剤が用いられている。これらは、繊維等を浸漬する方法により撥水撥油処理を施すのが通常であり、従来からフッ素系撥水撥油成分(フッ素系樹脂)の分散安定性、及び使用済みの処理液による河川汚濁の問題が懸念され環境保護上の課題をはかるべく種々検討されており、例えば特開平6-33043号公報には高級脂肪族2級アルコールのアルキレンオキシド付加物からなる界面活性剤による分散安定化、特開平6-271839号公報には高級アミン型界面活性剤による分散安定化、また特公昭53-4160号公報に撥水撥油性を改善する技術が、それぞれ開示されている。

【0004】しかし、これらの技術は、家庭用の水分散型撥水撥油剤組成物を対象としたものではなく、家庭用

の水分散型(水系)フッ素系撥水撥油剤組成物としての分散安定性を満足できるものではない。したがって、家庭用水分散型フッ素系撥水撥油剤組成物ではフッ素系撥水撥油成分が凝集、沈降してしまうなど長期保存上の欠点を有しているのが現状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって、家庭でも手軽に使用でき、良好な分散安定性を有し、身体に安全に使用でき、優れた撥水撥油性能を衣料等に付与でき、環境汚染の少ない水分散型撥水撥油剤組成物の開発が望まれていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、意外にも(A)水分散型フッ素系撥水撥油剤、(B)低級脂肪族アルコール、芳香族アルコール、多価アルコール及び多価アルコールのアルキルエーテル誘導体から選ばれる1種又は2種以上、及び(C)水からなる水分散型撥水撥油剤組成物が良好な分散安定性と優れた撥水撥油効果を有することを見出し本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち本発明は、(A)水分散型フッ素系撥水撥油剤、(B)低級脂肪族アルコール、芳香族アルコール、多価アルコール及び多価アルコールのアルキルエーテル誘導体から選ばれる1種又は2種以上、及び(C)水を含有することを特徴とする水分散型フッ素系撥水撥油剤組成物に関する。

【0008】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明に用いる(A)水分散型フッ素系撥水撥油剤は、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルケニル基、フルオロアルキル基あるいはフルオロアルケニル基を含有する重合可能なモノマーの重合体、もしくは共重合体からなるフッ素系撥水撥油成分(フッ素系樹脂)を水に分散させた公知のものが利用できる。

【0009】これら公知のフッ素系撥水撥油剤は、アルキル基(あるいはアルケニル基)の全水素がフッ素で置換された炭素数3～21のパーフルオロアルキル基(あるいはパーフルオロアルケニル基)、あるいはアルキル基(あるいはアルケニル基)の一部の水素がフッ素で置換された炭素数3～21のフルオロアルキル基(あるいはフルオロアルケニル基)を、そのモノマー構造中に含有した重合体、あるいは該モノマーと共重合可能なモノマーとの共重合体を主成分(フッ素系樹脂)とする。

【0010】該モノマーと共重合可能なモノマーは不飽和基を有するモノマーであり、その例としてアクリル酸、メタクリル酸及びこれらのメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*tert*-ブチル、デシル、ラウリル、ミリスチル、パルミチル、ステアリル、オレイル、ベヘニル、フェニル、ベンジル、フェネチルなどのエステル。アクリル酸アミド、メタクリル酸アミドなどのアミド。酢酸ビニルなどのビニルエステル。塩化ビ

ニル、フッ化ビニルなどのハロゲン化ビニル。エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、クロロブレン、スチレン、メチルスチレンなどの不飽和炭化水素系モノマー、アクリロニトリル等のニトリルなどが挙げられる。

【0011】さらに、水分散型フッ素系撥水撥油剤は、界面活性剤の存在下で乳化重合する方法、あるいは溶液重合などその他の方法により製されたフッ素系撥水撥油成分（フッ素系樹脂）を界面活性剤を用いて水に分散する方法により製造される。ここで用いられる界面活性剤はアルキルフェノールのアルキレンオキシド付加物、高級アルコールのアルキレンオキシド付加物、脂肪酸エステル、あるいはソルビタン脂肪酸エステル、あるいはソルビタン脂肪酸エステルのアルキレンオキシド付加物などの親水型非イオン界面活性剤、第4級アンモニウム塩に代表されるカチオン性界面活性剤、あるいはこれらの混合物である。また、メタノール、エタノール、アセトンなどの溶剤が添加された水分散型フッ素系撥水撥油剤も利用でき、アサヒガード（旭硝子製）、ユニダイン（ダイキン工業製）、スコッチガード（住友スリーエム製）などとして商業的に入手できる。

【0012】本発明では、これら公知の水分散型フッ素系撥水撥油剤の中で、炭素数8～16のパーフルオロアルキル基（あるいはパーフルオロアルケニル基）、フルオロアルキル基（あるいはフルオロアルケニル基）を共重合体の一部に含有するフッ素系撥水撥油成分、アルキルフェノールのアルキレンオキシド付加物及びカチオン性界面活性剤を含有したものが好適に利用できる。

【0013】本発明では、（A）水分散型フッ素系撥水撥油剤の1種または2種以上を組成物全量に対してフッ素系樹脂固形分として0.3～3重量%配合でき、0.5～2重量%が特に好ましい。配合量が0.3重量%に満たないと撥水撥油効果が充分でなく、また3重量%を超えると風合を損なうので好ましくない。本発明に用いる（B）低級脂肪族アルコール、芳香族アルコール、多価アルコール及び多価アルコールのアルキルエーテル誘導体を具体的に示す。メタノール、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、t-ブチルアルコールなどの直鎖あるいは分岐の脂肪族低級アルコール、ベンジルアルコール、2-フェニルエタノールなどの芳香族アルコール、プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、PEG200、PEG400などのポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールなどのポリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ヘキシレングリコールなどの多価アルコール及びエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジ

メチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのアルキルエーテル誘導体である。中でもメタノール、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルが好ましい。

【0014】これらは1種又は2種以上を用いることができ、その配合量は組成物全量に対して0.5～20重量%であり、好ましくは1～10重量%である。配合量が0.5重量%に満たないと低温における分散安定性が悪く、20重量%を超えると高温における分散安定性が損なわれ好ましくない。また、この配合量は、溶剤を予め配合している水分散型フッ素系撥水撥油剤を利用する場合は、溶剤が（B）成分に包含される物質であれば、その分量と（B）成分の配合量を合わせた量であり、さらに、（B）成分の配合量が（A）水分散型フッ素系撥水撥油剤の配合量以上であることが、分散安定性を向上させるためには好適である。

【0015】本発明の組成物における水は、主要な溶剤であり、その配合量は予め水分散型フッ素系撥水撥油剤に含有される量と合わせた量で示され、約75～約98重量%である。

【0016】本発明の水分散型撥水撥油剤組成物は、常法により製造することができ、その使用法は、組成物に衣料などを浸漬させた後、乾燥するか、あるいはトリガー型などの非エアゾール噴霧容器、エアゾール容器などに収納して、衣料等に直接噴霧して使用できる。中でも環境汚染の観点からは、浸漬処理するより直接噴霧して使用するのが好ましく、非エアゾール噴霧容器に収納して使用するのが最も好ましい。

【0017】本発明の組成物では、本発明の効果を損なわない範囲で紫外線吸収剤、殺菌剤、防虫剤、帯電防止剤、平滑剤、香料、色素など公知の成分を適宜配合することができる。

【0018】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、特にことわらない限り「%」は「重量%」を示す。

表 1、表 2 及び表 3 に示す実施例 1～20 及び比較例 1～10 を常法により調製し、評価した。評価方法を示す。なお表中の (注 1) 水分分散型フッ素系撥水撥油剤は $C_8F_{17}CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ とステア

リルメタアクリレートとの共重合体であるフッ素系撥水撥油成分、ポリオキシエチレン (9 モル) オクチルフェニルエーテルを含有し、(注 2) 水分分散型フッ素系撥水撥油剤は $C_8F_{17}CH_2CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$ 、ステア

リルメタアクリレート及び塩化ビニルの共重合体であるフッ素系撥水撥油成分、ポリオキシエチレン (9 モル) オクチルフェニルエーテルを含有する。

【0019】(評価法)

1. 分散安定性 (低温)

実施例 (及び比較例) を透明ガラス容器にて放置試験し、目視にて判定した。放置試験の条件は、先ず $-10^{\circ}C$ で 18 時間放置、次いで常温に戻し 6 時間放置する。これを 1 サイクルとして 10 サイクルした後、分散安定性 (分散状態、沈殿物の有無) を下記の基準により判定する。判定基準を示す。

判定基準 ◎：沈殿物なく、均一な分散状態を示す。

○：沈殿物はないが、不均一な分散状態を示す。(但し、再分散可能)

×：沈殿物が認められる。

なお、◎および○と判定される場合が分散安定性 (低温) を良好とした。

【0020】2. 分散安定性 (高温)

実施例 (及び比較例) を透明ガラス容器にて放置試験し、目視にて判定した。放置試験の条件は、先ず $40^{\circ}C$ で 18 時間放置、次いで常温に戻し 6 時間放置する。これを 1 サイクルとして 10 サイクルした後、分散安定性 (分散状態、沈殿物の有無) を下記の基準により判定す*

* する。判定基準を示す。

判定基準 ◎：沈殿物なく、均一な分散状態を示す。

○：沈殿物はないが、不均一な分散状態を示す。(但し、再分散可能)

×：沈殿物が認められる。

なお、◎および○と判定される場合が分散安定性 (高温) を良好とした。

【0021】3. 撥水効果

トリガーポンプ容器に充填した実施例 (及び比較例) を、試布綿金巾 3 号 ($20_{cm} \times 20_{cm}$) に約 5.3 g を噴霧し、アイロンで乾燥させた。その後、JIS L-1092、5.2 (はっ水試験) に基づいて撥水効果を判定し、90 点以上を◎、80 点を○、70 点以下を×とし、◎及び○を合格とした。

【0022】4. 風合

トリガーポンプ容器に充填した実施例 (及び比較例) を、試布綿金巾 3 号 ($20_{cm} \times 20_{cm}$) に約 5.3 g を噴霧し、アイロンで乾燥させた。その後、5 名のパネルにより風合いを未処理の上記試布を対照にして官能で評価し、◎及び○を合格とした。

評価基準

◎：5 名共、処理前後に風合の変化を認めなかった。

○：3～4 名が処理前後に風合の変化を認めなかった。

×：2 名以上が、処理前後に風合の変化を認めた。

【0023】結果を表 1、表 2 および表 3 に示す。表から明らかなように、実施例は、撥水性、風合が損なわれることなく、比較例に比べて分散安定性に優れていると認められた。

【0024】

【表 1】

		実施例 (%)											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(注 1) 水分分散型フッ素系撥水撥油剤		1.0	1.0	—	1.0	—	1.0	1.0	1.0	1.5	0.3	1.0	1.0
(注 2) 水分分散型フッ素系撥水撥油剤		—	—	1.0	—	1.0	—	—	—	1.5	—	—	—
メタノール		5.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
エタノール		—	5.0	4.0	0.5	10.0	20.0	—	2.0	—	—	2.0	—
n-プロパノール		—	—	1.0	—	—	—	3.0	—	—	—	—	—
i-プロパノール		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
n-ブタノール		—	—	—	—	—	—	—	3.0	—	—	—	—
ベンジルアルコール		—	—	—	—	—	—	—	—	3.0	—	—	—
エチレングリコール		—	—	—	—	—	—	2.0	—	—	5.0	—	—
プロピレングリコール		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.0	—
ジプロピレングリコール		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.0
水		残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
評 価	分散安定性 (低温)	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	分散安定性 (高温)	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	撥水効果	◎		◎		◎			◎		◎		
	風合	◎				◎	◎	◎	◎		◎	◎	◎

【0025】

【表 2】

	実施例 (%)								比較例 (%)			
	13	14	15	16	17	18	19	20	1	2	3	4
(注1) 水分散型フッ素系撥水剤	1.0	2.0	1.0	0.3	1.0	3.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.2
(注2) 水分散型フッ素系撥水剤	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-ブタンジオール	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ヘキシレングリコール	-	6.0	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
グリセリン	-	-	5.0	-	-	-	-	20.0	-	-	-	-
ジエチレングリコールモノメチルエーテル	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-
プロピレングリコールモノメチルエーテル	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	-
エチレングリコールモノメチルエーテル	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-
エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート	-	-	-	-	0.5	-	3.0	-	-	-	-	-
エチレングリコールフェニルエーテル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-
エタノール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25.0	5.0
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
評価	分散安定性 (低濃)	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	×	×	◎
	分散安定性 (高濃)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	×	◎
	撥水効果	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
	混合	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0026】

【表3】

	比較例 (%)					
	5	6	7	8	9	10
(注1) 水分散型フッ素系撥水剤	6.0	1.0	1.0	0.2	6.0	6.0
(注2) 水分散型フッ素系撥水剤	-	-	-	-	-	-
メタノール	-	-	-	-	-	-
エタノール	-	0.3	-	2.0	0.5	20.0
n-プロパノール	-	-	3.0	-	-	-
2-プロパノール	-	-	2.0	-	-	-
tert-ブタノール	-	-	-	3.0	-	-
ベンジルアルコール	-	-	-	-	3.0	-
エチレングリコール	-	-	-	20.0	-	5.0
プロピレングリコール	-	-	-	-	-	-
ジプロピレングリコール	-	-	20.0	-	-	-
水	残量	残量	残量	残量	残量	残量
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
評価	分散安定性 (低濃)	×	×	◎	◎	◎
	分散安定性 (高濃)	×	○	×	×	×
	撥水効果	◎	◎	◎	×	◎
	混合	×	◎	◎	◎	×

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、従来の溶剤系エアゾール製品に比べ、家庭用として効果面、安全性面、環境保*

* 護の面で優れた、且つ経時の温度安定性が改善された水分散型撥水撥油剤組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
// C 0 8 L 33/16

識別記号 庁内整理番号
L H W

F I
C 0 8 L 33/16

技術表示箇所

L H W